

Reference (2)

DEHYDRATION AND DRYING OF POLYMER

Patent Number: JP2189304
Publication date: 1990-07-25
Inventor(s): SHIRAKI TOSHINORI; others: 02
Applicant(s):: ASAHI CHEM IND CO LTD
Requested Patent: JP2189304
Application Number: JP19890007787 19890118
Priority Number(s):
IPC Classification: C08F6/10
EC Classification:
Equivalents: JP7013091B

Abstract

PURPOSE: To dehydrate and dry a solvent-free (hydrogenated) conjugated diene/ vinylaromatic hydrocarbon block copolymer at a good efficiency by using a specified dehydrator and a specified vented extruder.

CONSTITUTION: A (hydrogenated) block copolymer of 95-5wt.% conjugated diene and 5-95wt.% vinylaromatic hydrocarbon is freed from the solvent by steam stripping, fed to a screw extruder type squeezer dehydrator with dehydration slits provided at intervals of 0.06-1mm and dehydrated to give a (hydrogenated) copolymer of a water content of 1-20wt.%. This copolymer is fed to a vented extruder having a screw having a lead of 0.75XD to 2XD (wherein D is the outside diameter of the screw) at the vent part and deaerated in a vacuum under the condition of an F factor <=1.0, as defined by the formula wherein V is the evaporation rate of water at the vent part ($m<3>/hr$); W is the amount of water evaporated (kg/hr) at the vent part and A is the aperture area ($m<2>$) of the vent part.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

Reference (2)

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特許公報 (B2)

(11) 特許出願公告番号

特公平7-13091

(24) (44) 公告日 平成7年(1995)2月15日

(51) Int.Cl.⁶

C 08 F 6/10
236/00
297/04

識別記号

MFU

府内整理番号

F I

技術表示箇所

MRE

請求項の数1(全8頁)

(21) 出願番号

特願平1-7787

(71) 出願人

旭化成工業株式会社

(22) 出願日

平成1年(1989)1月18日

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(65) 公開番号

特開平2-189304

(72) 発明者

白木 利典

(43) 公開日

平成2年(1990)7月25日

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号
旭化成工業株式会社内

(72) 発明者

清水 健康

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号
旭化成工業株式会社内

(72) 発明者

岡田 尚記

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号
旭化成工業株式会社内

審査官 谷口 浩行

(54) 【発明の名称】 重合体の脱水・乾燥方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】共役ジエンとビニル芳香族炭化水素とのブロック共重合体又はその水添物の溶液をスチームストリッピングすることにより溶媒を除去した後、脱水及び乾燥することにより含水率が1重量%未満の重合体を得るに際し、

(1) 脱水工程において、脱水用スリット付スクリュー押出式絞り脱水機を用い、脱水用のスリット部におけるスリット間隔を0.06~1.0mmの範囲にする。

(2) 脱水工程での脱水後の含水重合体中の含水率を1~20重量%にする。

(3) 乾燥工程においてベント押出機を用い、ベント部のスクリューのネジのリードが $0.75 \times D \sim 2 \times D$ (ここで、Dはスクリューの外径) の構造を有するスクリューを用いる。

(4) ベント部において、下式で定義されるFファクターが1.0以下の条件で減圧脱気する。

$$F = \frac{V}{3600 \times A} \sqrt{\frac{W}{V}} \quad (m^{-\frac{1}{2}} \cdot kg^{\frac{1}{2}} \cdot sec^{-1})$$

(上式において、

Vはベント部における水分の蒸発速度 [m³/hr]

Wはベント部における水分の蒸発量 [kg/hr]

Aはベント部開口面積 [m²]

である。)

ことを特徴とするブロック共重合体又はその水添物の脱水・乾燥方法

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明は、共役ジエンとビニル芳香族炭化水素とのブロック共重合体又はその水添物の溶液から溶媒をスチームストリッピングすることにより除去して得られたクラム状の重合体を効率的に脱水・乾燥する方法に関する。

【従来の技術】

共役ジエンとビニル芳香族炭化水素からなるブロック共重合体は、比較的ビニル芳香族炭化水素含有量が少ない場合、透明で加硫をしなくとも加硫された天然ゴム或いは合成ゴムと同様の弾性を常温にて有し、しかも高温で熱可塑性樹脂と同様の加工性を有することから、履き物、プラスチック改質、アスファルト、粘接着分野等で広く利用されている。又、比較的ビニル芳香族炭化水素含有量が多い場合は、透明で耐衝撃性に優れた熱可塑性樹脂が得られることから、食品包装容器分野を中心に近年その使用量が増加すると同時に用途も多様化しつつある。

これらの共重合体を製造するに際しては、触媒に対して不活性な炭化水素溶媒中で通常重合が行われ、生成した共重合体は溶媒に均一に溶融しているか、あるいは懸濁した状態で得られるため、共重合体と溶媒とを分離し、共重合体を回収する工程が必要となる。共重合体と溶媒とを分離する方法としては種々の方法があるが、その一つとして重合体溶液を熱水中に注入し、溶媒を水蒸気とともに蒸留し、重合体をクラム状で析出させるスチームストリッピング法が知られている。例えば、特公昭55-7457号公報、特公昭55-7460号公報、特公昭55-22489号公報、特公昭56-35687号公報、特公昭58-10411号公報、特公昭58-11447号公報等に記載された方法が知られている。かかる方法により得られたクラム状の重合体は脱水・乾燥により水分が除去される。脱水・乾燥方法としては、例えば特開昭59-53504号公報、特開昭61-218614号公報等に記載された方法が知られている。

【発明が解決しようとする課題】

前記の脱水・乾燥方法において、脱水工程における含水クラムの脱水装置としては、ロール、バンパリー式脱水機、スクリュー押出式絞り脱水機等の圧縮水絞機が一般に使用されている。又、乾燥工程における乾燥装置としては、スクリュー押出機型或いはニーダー型乾燥機、エキスピандラー乾燥機、熱風乾燥機等が使用されている。

所で、最近、装置がコンパクトで操作も比較的簡便であることから脱水機として脱水用スリット付スクリュー押出式絞り脱水機を用い、又乾燥機としてベント押出機を使用する方法が注目されている。しかしながら、かかる装置を用いた脱水・乾燥方法においては、次の様な問題点があった。まず、脱水工程において、絞った水を装置外に排出する目的で付設されているスリットの間隔から、絞り部での発熱により可塑化したブロック共重合体が絞り出され、その間隙を閉塞してしまって脱水不良を起こし、正常な脱水運転が長期間継続できないと云う問題を有していた。又、乾燥工程のベント部において重合体がベントアップしたり、微粉状の重合体が減圧脱気ラインに飛散して行き、ベントアップしたポリマーや飛散した重合体により減圧脱気ラインや減圧装置内の閉塞を生じ、脱気能力が低下して含水率の低い重合体を長時間安定に製造することができないと云う問題を生じていた。

【課題を解決するための手段】

本発明者らは含水重合体の脱水・乾燥装置として脱水機能として脱水用スリット付スクリュー押出式絞り脱水機を用い、又乾燥機としてベント押出機を用いた重合体の乾燥方法において、従来技術の上記欠点を解消すべく鋭意検討した結果、脱水用のスリット部の間隔を特定の範囲にすること、ベント部におけるスクリューとして特定のリードを有するスクリューを用いること、及び本発明で定義するベント部におけるFファクターが特定の条件下で減圧脱気することによりその目的が達成されることを見出し、本発明を完成した。

即ち、本発明は、

共役ジエンとビニル芳香族炭化水素とのブロック共重合体又はその水添加の溶液をスチームストリッピングすることにより溶媒を除去した後、脱水及び乾燥することにより含水率が1重量%未満の重合体を得るに際し、

(1) 脱水工程において、脱水用スリット付スクリュー押出式絞り脱水機を用い、脱水用のスリット部におけるスリット間隔を0.06~1.0mmの範囲にする。

(2) 脱水工程での脱水後の含水重合体中の含水率を1~20重量%にする。

(3) 乾燥工程においてベント押出機を用い、ベント部のスクリューのネジのリードが $0.75 \times D \sim 2 \times D$ (ここで、Dはスクリューの外径) の構造を有するスクリューを用いる。

(4) ベント部において、下式で定義されるFファクターが1.0以下の条件で減圧脱気する。

$$F = \frac{V}{3600 \times A} \sqrt{\frac{W}{V}} \quad (\text{m}^{-\frac{1}{2}} \cdot \text{kg}^{\frac{1}{2}} \cdot \text{sec}^{-1})$$

(上式において、

Vはベント部における水分の蒸発速度 [m^3/hr]

Wはベント部における水分の蒸発量 [kg/hr]

Aはベント部開口面積 [m^2]

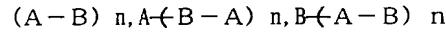
である。)

ことを特徴とするブロック共重合体又はその水添物の脱水・乾燥方法に関する。

以下、本発明を詳細に説明する。

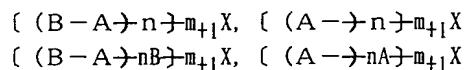
本発明で使用される共役ジエンとビニル芳香族炭化水素とのブロック共重合体又はその水添物のビニル芳香族炭化水素含有量は、一般に5~95重量%、好ましくは10~90重量%である。

ブロック共重合体の製造方法としては、例えば特公昭36-19286号公報、特公昭43-17979号公報、特公昭46-32415号公報、特公昭49-36957号公報、特公昭48-2423号公報、特公昭48-4106号公報、特公昭56-28925号公報、特公昭51-49567号公報、特開昭59-166518号公報、特開昭60-186577号公報などに記載された方法があげられる。これら的方法により、ブロック共重合体は一般式、



(上式において、Aはビニル芳香族炭化水素を主とする重合体ブロックであり、Bは共役ジエンを主とする重合体ブロックである。AブロックとBブロックとの環境は必ずしも明瞭に区別される必要はない。又、nは1以上の整数である。)

あるいは一般式



(上式において、A, Bは前記と同じであり、Xは例えば四塩化ケイ素、四塩化スズ、エポキシ化大豆油、ポリハロゲン化炭化水素、カルボン酸エステル、ポリビニル化合物などのカツプリング剤の残基又は多官能有機リチウム化合物等の開始剤の残基を示す。m及びnは1以上の整数である。)

で表わされるブロック共重合体として得られる。尚、上記において、ビニル芳香族炭化水素を主とする重合体ブロックとはビニル芳香族炭化水素を50重量%以上含有するビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの共重合体ブロック及び/又はビニル芳香族炭化水素単独重合体ブロックを示し、共役ジエンを主とする重合体ブロックとは共役ジエンを50重量%を超える量で含有する共役ジエンとビニル芳香族炭化水素との共重合体ブロック及び/又は共役ジエン単独重合体ブロックを示す。共重合体ブロック中のビニル芳香族炭化水素は均一に分布していても、又テーパー状に分布していてもよい。又、該共重合体部分はビニル芳香族炭化水素が均一に分布している部分及び/又はテーパー状に分布している部分がそれぞれ複数個共存してもよい。本発明で使用するブロック共重合体は上記一般式で表わされるブロック共重合体の任意の混合物でもよい。

この様にして得られたブロック共重合体はビニル芳香族炭化水素の含有量が60重量%以下、好ましくは55重量%以下の場合は熱可塑性弾性体としての特性を示し、ビニ

ル芳香族炭化水素の含有量が60重量%を超える場合、好ましくは65重量%以上の場合は熱可塑性樹脂としての特性を示す。

本発明の方法で用いるビニル芳香族炭化水素としてはステレン、o-スチルスチレン、p-メチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、1,3-ジメチルスチレン、α-メチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセンなどがあるが、特に一般的なものとしてはスチレンが挙げられる。これらは1種のみならず2種以上混合して使用してもよい。

本発明で用いる共役ジエンとは、1対の共役二重結合を有するジオレフィンであり、たとえば1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン(イソブレン)、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエンなどであるが、特に一般的なものとしては1,3-ブタジエン、イソブレンが挙げられる。これらは1種のみならず2種以上混合して使用してもよい。

ブロック共重合体の製造に用いられる炭化水素溶液としてはブタン、ペンタン、ヘキサン、イソペンタン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン等の脂肪族炭化水素、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素、或いはベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシリレン等の芳香族炭化水素などが使用できる。これらは1種のみならず2種以上混合して使用してもよい。又、ブロック共重合体の製造に用いられる有機リチウム化合物は、分子中に1個以上のリチウム原子を結合した有機モノリチウム化合物であり、例えばエチルリチウム、n-ブロピルリチウム、イソブロピルリチウム、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム、ヘキサメチレンジリチウム、ブタジエニルジリチウム、イソブレニルジリチウムなどがあげられる。これらは1種のみならず2種以上混合して使用してもよい。

本発明で使用するブロック共重合体の製造においては重合速度の調整、重合した共役ジエン部のミクロ製造(シス、トランス、ビニルの比率)の変更、共役ジエンとビニル芳香族炭化水素の反応性比の調整などの目的で極性化合物やランダム化剤を使用することができる。極性化合物やランダム化剤としては、エーテル類、アミン類、チオエーテル類、ホスホルアミド、アルキルベンゼンスルホン酸塩、カリウムまたはナトリウムのアルコキシドなどがあげられる。適当なエーテル類の例はジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジフェニルエーテル及びテトラヒドロフラン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテルである。アミン類としては第三級アミン、例えばトリメチルアミン、トリエチルアミン、テトラメチルエチレンジアミン、の外、環状第三級アミンなども使用できる。ホスフィン及びホスホルアミドとしてはトリフェニルホスファ

ン及びヘキサメチルホスホルアミドがある。ランダム化剤としてはアルキルベンゼンスルホン酸カリウムまたはナトリウム、カリウムまたはナトリウムブトキシドなどがあげられる。

本発明においてブロック共重合体を製造する際の重合温度は一般に-10℃ないし150℃、好ましくは40℃ないし20℃である。重合に要する時間は条件によって異なるが、通常は48時間以内であり、特に好適には0.5ないし10時間である。また、重合系の雰囲気は窒素ガスなどの不活性ガスをもって置換することが望ましい。重合圧力は、上記重合温度範囲でモノマー及び溶媒を液相に維持するに充分な圧力の範囲で行えばよく、特に限定されるものではない。さらに重合系内には触媒及びリビングポリマーを不活性化させるような不純物、たとえば水、窒素、炭酸ガスなどが混入しないように留意する必要がある。

この様にして得られたブロック共重合体の数平均分子量は、一般に10,000～1,000,000、好ましくは20,000～80,000、更に好ましくは30,000～500,000である。又ブロック共重合体溶液中の炭化水素の量は、一般に重合体10重量部に対して50重量部～2000重量部である。尚、ブロック共重合体の性質によってはブロック共重合体が炭化水素溶媒に不溶で懸濁状の状態で得られる場合もあるが、本発明においてはこれらもブロック共重合体溶液とよぶことにする。

本発明で使用するブロック共重合体は、重合体の少なくとも1つの重合体鎖末端に極性基含有原子団が結合した末端変性ブロック共重合体を使用することができる。ここで極性基含有原子団とは、窒素、酸素、ケイ素、リン、硫黄、スズから選ばれる原子を少なくとも1種含有する原子団を云う。具体的には、カルボキシル基、カルボニル基、チオカルボニル基、酸ハロゲン化物基、酸無水物基、カルボン酸基、チオカルボン酸基、アルデヒド基、チオアルデヒド基、カルボン酸エステル基、アミド基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基、リン酸基、リン酸エステル基、アミノ基、イミノ基、ニトリル基、ピリジル基、キノリン基、エボキシ基、チオエボキシ基、スルフイド基、イソシアネート基、イソチオネアネート基、ハロゲン化ケイ素基、アルコキシケイ素基、ハロゲン化スズ基、アルキルスズ基、フェニルスズ基等から選ばれる極性基を少なくとも1種含有する原子団があげられる。より具体的には、特願昭60-224806号公報に記載された末端変性ブロック共重合体を使用できる。

又、本発明においては、上記で得られたブロック共重合体又は変性ブロック共重合体を水添反応（水素添加反応）により部分的に、或いは選択的に水添することができる。水添率は任意に選定することができ、未水添重合体の特性を維持しながら耐熱劣化性等を向上させる場合には共役ジエンに基づく脂肪族二重結合を3%以上、80%未満、好ましくは5%以上、75%未満水添すること

が、又耐熱劣化性及び耐候性を向上させる場合には80%以上、好ましくは90%以上水添することが推奨される。この場合、ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックA及び必要に応じて共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBに共重合されているビニル芳香族化合物に基づく芳香族二重結合の水添加率については特に制限はないが、水素添加率を20%以下にするのが好ましい。該水添ブロック共重合体中に含まれる未水添の脂肪族二重結合の量は、赤外分光度計、核磁気共鳴装置等により容易に知ることができる。水添反応に使用される触媒としては、(1) Ni, Pt, Pd, Ru等の金属をカーボン、シリカ、アルミナ、ケイソウ土等の担持させた担持型不均一系触媒と、(2) Ni, Co, Fe, Cr等の有機酸塩又はアセチルアセトン塩と有機Al等の還元剤とを用いるいわゆるチーグラー型触媒、あるいはRu, Rh等の有機金属化合物等のいわゆる有機錯触媒等の均一触媒が知られている。具体的方法としては特公昭42-8704号公報、特公昭43-6636号公報、あるいは特開昭59-133203号公報、特開昭60-220147号公報に記載された方法により、不活性溶媒中で水素添加触媒の存在下に水素添加して、水添物を得、本発明に供する水添ブロック共重合体を合成することができる。その際、ブロック共重合体中の共役ジエン化合物に基づく脂肪族二重結合の水添率は、反応温度、反応時間、水素供給量、触媒量等を調整することにより任意の値にコントロールできる。

上記の様にして得られたブロック共重合体又はその水添物の溶液は、スチームストリッピング法により溶媒が除去され、重合体がクラム状で水中に分散したスラリーが得られる。このスチームストリッピング法における具体的な処理方法は、従来知られている方法のいずれか適当な方法をとればよく、特に制限はない。スチームストリッピングの際、クラム化剤を使用してもよく、その様なクラム化剤としてはアニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、非イオン界面活性剤が一般に使用される。これらの界面活性剤は、ストリッピング帯の水に対して一般に0.1～3000ppm添加される。これら界面活性剤に加えてLi, Na, K, Mg, Ca, Al, Znなどの金属の水溶性塩をクラムの分散助剤として用いることもできる。

次に、前記で得られた水分を含むブロック共重合体又はその水添物のクラムは脱水・乾燥処理される。本発明においては脱水工程において、脱水用スリット付スクリュー押出式絞り脱水機を用いる。該脱水機は、一軸スクリュー又は二軸以上の多軸スクリュー押出式絞り脱水機が使用できる。

尚、前記工程で得られるスラリー化したクラムを、予め回転式スクリーン、振動スクリーン、遠心脱水機等により含水率35～60重量%まで水切りしてから圧縮水絞機に導入するのが好ましい。次に、脱水処理された重合体又はその水添物はベント押出機を用いた乾燥工程において乾燥される。ベント押出機としては一軸又は二軸等の多

軸ペント押出機が使用できる。一般にL/D（スクリュー長さ／スクリュー外径）が10～40のものが使用される。本発明において脱水工程と乾燥工程を、脱水機と乾燥機とが一体化された装置で実施することもできる。この様な装置として好適なものは、脱水用のスリットを少なくとも1個、好ましくは2～4個有し、脱気用のペント部を少なくとも1個、好ましくは2～4個有する2軸以上のペント押出機があげられる。かかる構造のペント押出機としてはL/D=15～50程度のものが好ましく、スクリューのかみ合い構造は、かみ合い、非かみ合い、いずれでも可能であり、また回転方向については同方向、異方向いずれでもよい。この様なペント押出機のスクリュー回転数、シリンダー加熱温度、ペント部の圧力は、押出能力、重合体の特性（粘度や熱安定性）、製品の品質等を勘案して選定され、一般にスクリュー回転数20～500回転／分、好ましくは30～400回転／分、シリンダー温度100～300℃、好ましくは130～260℃、ペント部圧力は大気圧～10mmHg絶対圧、好ましくは500～50mmHg絶対圧の範囲から選定される。

本発明においては、脱水工程及び乾燥工程を下記（1）～（5）の条件を満足する条件下で実施する必要がある。

（1） 脱水工程において、脱水用のスリット部におけるスリット間隔を0.06～1.0mm、好ましくは0.07～0.5mm、更に好ましくは0.08～0.3mmの範囲にする。スリット間隔が0.6mm未満の場合には脱水効率が悪く、含水率20重量%以下の重合体が得られない。又、スリット間隔が1.0mmを超えると、スリット間隔からの重合体の漏れが激しく、脱水効率が低下したり、重合体の損失が多くなるため好ましくない。脱水スリットの数や長さについては特に制限はないが、通常1～3個所、長さL/D=0.5～5のものが一般に使用される。

（2） 脱水工程での脱水後の含水重合体中の含水率を1～20重量%、好ましくは2～15重量%、更に好ましくは2～10重量%にする。脱水工程において重合体中の含水率1重量%未満にするには、脱水処理時間が長くなりすぎたり、水絞機による剪断力で重合体がゲル化したり、或いはシャツ解したりするため好ましくない。又、含水率が20重量%を超えると水の乾燥工程での乾燥が不充分となるため好ましくない。

（3） 乾燥工程において、ペント部のスクリューのネジのリードが0.75×D～2×D、好ましくは1.0×D～1.75×D、更に好ましくは1.25×D～1.5×Dのスクリューを用いることである。

ネジのリードが0.75×D未満の場合にはペント部においてボリマーがペントアップしやすく、長期の安定運動が不可能となる。又、ネジのリードが2×Dを超えると乾燥が不充分となり、含水率の低い重合体が得られない。尚ここで、本発明におけるリードとは、スクリュー1回転あたりネジ山が軸方向に移動する距離を云う。ペント

部におけるスクリュー溝深さHは、一般に0.1×D～0.25×D、好ましくは0.12×D～0.2×Dであり、スクリューのネジの条数は一般に1条～3条である。

（4） ペント部において、前記で定義したFファクターが1.0以下、好ましくは0.2～0.9、更に好ましくは0.4～0.8の条件下で減圧脱気する。Fファクターが1.0を超えるとペント部での微粉状の重合体の飛散量が増加するため好ましくない。尚、Fファクターを0.2未満にするためにはペント部を高真空にしたり、ペント部開口面積を極めて広くしなければならないため、Fファクターは一般に0.2～1.0の範囲に設定することが推奨される。Fファクターの算出において、Vは下式より求める。

$$V = \frac{W}{M} \times \frac{R \times (273 + T)}{\frac{P}{760}}$$

（上式において、Wはペント部における水分の蒸発量 [kg/hr]、Mは水の分子量で18kg/Kmol、Rは気体定数で0.082m³·atom/Kmol·A°、Tはペント部におけるシリンダー温度 [℃]、Pはペント部の圧力 [mmHg絶対圧] である。）

尚、Wは、乾燥工程へ供給される含水重合体の量M₀ [kg/hr]、該含水重合体中の水分の割合f₀ [重量%]、ペント部を通過して押出機より排出される乾燥重合体の量M₁ [kg/hr]、該乾燥重合体中の水の割合f₁ [重量%]をそれぞれ測定し、

$$W = M_0 \times f_0 - M_1 \times f_1$$

から算出できる。ペント部におけるシリンダー温度は、一般に130～260℃、好ましくは150～230℃である。

（5） 最終的に得られる乾燥重合体中の含水率は1重量%未満、好ましくは0.5重量%以下、更に好ましくは0.1重量%以下である。乾燥重合体中の含水率が1重量%以上の場合には、重合体を成形する際に発泡したり、シルバー等の外観不良を発生したりするため好ましくない。乾燥工程において、発泡したクラム状、粒状或いは粒末状の形態で重合体を得ることもでき、又ストランド状やペレット状で得ることもできる。

本発明において、ペント押出機のスクリュー回転数は、一般に20～500回転／分、好ましくは30～400回転／分である。

本発明の方法において、目的に応じて種々の添加剤を重合体に添加することができる。例えば、オイル等の軟化剤、可塑剤、帯電防止剤、滑剤、紫外線吸収剤、難燃剤、顔料、無機充填剤、有機纖維、無機纖維、カーボンブラックなどの補強剤、他の熱可塑性樹脂などが添加剤として使用できる。これらの添加剤は重合体の溶液に添加してもよく、又前記脱水工程及び／又は乾燥工程において添加してもよく、或いは乾燥工程後に添加しても良い。

本発明の方法により脱水・乾燥処理された重合体は、シ

ート、フィルム、各種形状の射出成形品、中空成形品、圧空成形品、真空成形品等多種多様の成形品として活用できる他、各種熱可塑性樹脂の改質材、履物の素材、粘着剤、接着剤の素材、アスファルトの改質材、電線ケーブルの素材、加硫ゴム用素材、加硫ゴムの改質材、家電製品・自動車部品・工業部品・家庭用品・玩具等の素材などに利用できる。

〔実施例〕

以下に実施例を示し、本発明をより具体的に説明する。尚、実施例で使用したブロック共重合体は次のようにして製造した。得られたブロック共重合体（A）～（C）の重合体溶液の、重合体と溶媒との重量比はいずれも1:3であった。

〔ブロック共重合体（A）〕

窒素ガス雰囲気下において、スチレン30重量部とテトラヒドロフラン0.3重量部を含むシクロヘキサン溶液にn-ブチルリチウムを0.08重量部添加し、70℃で1時間重合した後、更に1,3-ブタジエン20重量部とスチレン50重量部を含むシクロヘキサン溶液を加えて70℃で2時間重合した。得られた重合体はスチレン含有量80重量%のA-B-A構造のブロック共重合体であった。

〔ブロック共重合体（B）〕

窒素ガス雰囲気下において、スチレン75重量部を含むシクロヘキサン溶液にn-ブチルリチウムを0.15重量部添加し、70℃で1時間重合した後、1,3-ブタジエン25重量部を含むシクロヘキサン溶液を加えて70℃で2時間重合した。その後エボキシ化大豆油を5重量部添加してスチレン含有量75重量%のラジカル構造のブロック共重合体を得た。

〔ブロック共重合体（C）〕

窒素ガス雰囲気下において、1,3-ブタジエン15重量部とスチレン20重量部を含むn-ヘキサン溶液にn-ブチルリチウムを0.11重量部添加し、70℃で2時間重合した後、さらに1,3-ブタジエン45重量部とスチレン20重量部を含むn-ヘキサン溶液を加えて70℃で2時間重合した。得られた重合体は、スチレン含有量40重量%のB-A-B-A構造のブロック共重合体であった。

〔ブロック共重合体（D）〕

窒素ガス雰囲気下において、スチレン10重量部を含むシクロヘキサン溶液にn-ブチルリチウムを0.1重量部を添加し70℃で1時間重合した後、イソプレン80重量部を含むシクロヘキサン溶液を添加して70℃で2時間重合した。その後、更にスチレン10重量部を含むシクロヘキサン溶液を加えて70℃で1時間重合した。得られた重合体は、スチレン含有量20重量%のA-B-A構造のブロック共重合体（重合体の濃度20重合%）であった。

〔ブロック共重合体（E）〕

窒素ガス雰囲気下において、スチレン15重量部とテトラメチルエチレンジアミン0.06重量部を含むシクロヘキサン溶液にn-ブチルリチウムを0.06重量部添加し、70℃

で1時間重合した後、1,3-ブタジエン70重量部を含むシクロヘキサン溶液を添加して70℃で2時間重合した。その後、更にスチレン15重量部を含むシクロヘキサン溶液を加えて70℃で1時間重合した。得られた重合体は、スチレン含有量30重量%のA-B-A構造のブロック共重合体であった。

次に、上記で得られたブロック共重合体を特開昭59-133203号公報記載のTi系水添触媒で水添し、ブタジエン部の水添率が95%の水添ブロック共重合体（重合体の濃度15重量%）を得た。

〔ブロック共重合体（F）〕

窒素ガス雰囲気下において、1,3-ブタジエン15重量部とスチレン20重量部を含むn-ヘキサン溶液にn-ブチルリチウムを0.07重量部添加し、70℃で2時間重合した後に、1,3-ブタジエン15重量部とスチレン50重量部を含むn-ヘキサン溶液及びn-ブチルリチウム0.02重量部を加えて70℃で2時間重合した。得られた重合体はスチレン含有量70重量%のB-A-B-A構造のブロック共重合体とB-A構造のブロック共重合体からなる混合物であり、しかも得られた重合体溶液（重合体の濃度30重量%）は懸濁状であった。

実施例1, 2及び比較例1, 2

ブロック共重合体〔A〕のシクロヘキサン溶液に、第1表に示した反応停止剤として水を添加し、充分混合して反応を停止させた後、ブロック共重合体100重量部に対して、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを0.5重量部、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)fosfaitoを0.5重量部添加して充分混合した。

上記のブロック共重合体をスチームストリッピングするに当り、クラム化剤として、 α -(p-ノニルフェニル)- ω -ヒドロキシボリ(オキシエチレン)のジハイドロジエンリン酸エステルとモノハイドロジエンリン酸エステルとの混合物(ボリ(オキシエチレン)のオキシエチレン単位は平均値として9~10)をストリッピング帶の水に対して30ppm用い、90~98℃の温度で溶媒を除去した。溶媒除去槽内のスラリー中の重合体クラムの濃度はいずれも約5重量%であった。

次いで、上記で得られたクラム状ブロック共重合体

〔A〕の分散スラリーを回転式スクリーンに送り、含水率約45重量%の含水クラムを得た。この含水クラムを2段スリット付1軸スクリュー押出機型水絞り機に送り、脱水した重合体を得た(第5工程)。その後、前記で得られた重合体を2軸1段ベント押出機に供給し、シリンドー温度180℃、スクリュー回転数約150回転/分で押出し、乾燥した。押出機先端からストランド状で得た重合体はカツターにてペレット状にした。結果を第1表に示した。尚、脱水機における脱水用スリットの間隔、ベント押出機におけるベント部スクリューのネジをリード、ベント部開口面積、押出量は第1表に示した条件に

設定した。

結果を第1表に示した。運転時、スリットからの重合体

の漏れはいずれもほとんど認められなかった。

第 1 表

	脱水用スリットの間隔 (mm)	脱水後重合体中の含水率 (重量%)	乾燥工程の運転条件							重合体微粉末飛散状況 (注)
			ペント部スクリューのリード	ペント部の温度 (°C)	ペント部の圧力 (mmHg絶対圧)	ペント部開口面積 (m²)	重合体の押出量 (kg/hr)	乾燥後の重合体中の含水率 (ppm)	Fファクター ($m^{-\frac{1}{2}} \cdot kg^{\frac{1}{2}} \cdot sec^{-1}$)	
実施例 1	0.08	5	1.0×D	180	200	0.002	35	210	0.68	◎
実施例 2	0.1	4	1.5×D	180	120	0.002	37	170	0.74	○
比較例 1	0.08	5	1.0×D	180	65	0.002	35	150	1.2	×
比較例 2	0.08	5	1.0×D	180	30	0.0025	34	120	1.4	×

(注) ペント配管へ飛散した重合体微粉末の飛散量を観察して評価した。

◎：ほとんど飛散していない。

○：わずかに飛散しているが、長期安定運転に支障をきたすほどではない。

×：かなり飛散しており、運転を継続していると減圧不良を生じる。

比較例 3

実施例 1において脱水用スリットの間隔を0.05mmにする以外は実施例 1 と同様の条件で脱水・乾燥を行なった。かかる条件下ではスリットからの脱水が不充分で含水率は約25重量%であった。又、ペント押出機の先端から排出された重合体は、重合体中の未乾燥水分により発泡し、製品として不適当であった。

比較例 4

実施例 1において脱水用スリットの間隔を2mmにする以外は実施例 1 と同様の条件で脱水・乾燥を行なった。かかる条件下ではスリット間隙からの重合体の漏れが多く、正常な運転を継続することができなかつた。

比較例 5

実施例 1においてペント押出機におけるペント部のスクリューのリードが0.5×Dであるスクリューを用いる以外は実施例 1 と同様の条件で脱水・乾燥を行なった。かかる条件下ではペント部でのペントアップが激しく、正常な運転ができなかつた。

比較例 6

実施例 1においてペント押出機におけるペント部のスクリューのリードが3.0×Dであるスクリューを用いる以外は実施例 1 と同様の条件で脱水・乾燥を行なった。かかる条件ではペント部での脱気が不充分であり、押出機の先端から排出された重合体は重合体中の未乾燥水分により発泡し、製品として不適当であった。

実施例 3

実施例 1 と同様の方法によりブロック共重合体 [D] の脱水・乾燥を実施した。脱水用スリットはスリット間隔0.13mmのものを用い、ペント押出機におけるペント部スクリューはリードが1.5×Dのスクリューを用いた。脱水

後の重合体中の含水率は7重量%、ペント部におけるFファクターは

$$0.73 m^{-\frac{1}{2}} \cdot kg^{\frac{1}{2}} \cdot sec^{-1}$$

であった。脱水乾燥時、スリットからの重合体の漏れもなく、又ペント配管への重合体微粉末の飛散もほとんどなく、安定した運転が実施できた。得られた乾燥重合体中の含水率は約240ppmであった。

実施例4, 5及び比較例7, 8

ブロック共重合体 [C] のシクロヘキサン溶液に、反応停止剤として水を添加し、充分混合して反応を停止させた後、ブロック共重合体100重量部に対して、2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジン)-4-メチルフェニルアクリレートを0.2重量部、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)フォスファイトを0.1重量部添加して充分混合した。

上記のブロック共重合体溶液をスチームストリッピングするに際し、クラム化剤として平均分子量が約2200、ポリオキシエチレン含有量が10重量%のポリオキシエチレンとポリオキシプロピレンとのブロックポリマーをストリッピング帯の水に対して50ppm用い、90~98°Cの温度で溶媒を除去した。溶媒除去槽内のスラリー中の重合体クラムの濃度は約3重量%であった。

上記得られたクラム状ブロック共重合体 [B] の水分散スラリーを回転式スクリーンに送り、含水率約45重量%の含水クラムを得た。この含水クラムを、脱水と乾燥が同一装置内で実施できる2段スリット、2段ペント付2軸スクリュー型押出機に供給し、ペレット状のブロック共重合体を得た。使用した押出機はスクリュー径40mm/

且、L/D比35のものを用いた。押出条件は、シリンダー温度200°C、スクリュー回転数約200回転/分、第1ペントは開放とし減圧せず、第2ペントは真空ペントで第2表に示した圧力まで減圧した。脱水後の含水率は第1ペントより重合体の一部をサンプリングして調べた。又、脱

水用スリットの間隔、ペント部スクリューのネジのリード、ペント部開口面積、押出量は第2表に示した条件に設定した。結果を第2表に示した。

運転時、スリットからの重合体の漏れはいずれもほとんど認められなかった。

第 2 表

	脱水用スリットの間隔 (mm)	脱水後重合体中の含水率 (重量%)	乾燥工程の運転条件							重合体微粉末飛散状況
			ペント部スクリューのリード	ペント部の温度 (°C)	ペント部の圧力 (mmHg絶対圧)	ペント部開口面積 (m²)	重合体の押出量 (kg/hr)	乾燥後重合体中の含水率 (%)	Fファクター ($m^{-\frac{1}{2}} \cdot kg^{\frac{1}{2}} \cdot sec^{-1}$)	
実施例 4	0.15	7	1.5×D	200	400	0.005	20	300	0.64	◎
実施例 5					150	0.007	22	220	0.80	○
比較例 7					130	0.007	30	250	1.2	×
比較例 8					300	0.0025	24	320	1.8	×

実施例 6～8

第3表に示した条件下で、実施例4と同様の方法により

ブロック共重合体〔B〕、〔E〕及び〔F〕の脱水・乾燥を行なった。結果を第3表に示した。

第 3 表

	ブロック共重合体の種類	脱水用スリットの間隔 (mm)	脱水後重合体中の含水率 (重量%)	ペント部スクリューのリード	乾燥後重合体中の含水率 (%)	Fファクター ($m^{-\frac{1}{2}} \cdot kg^{\frac{1}{2}} \cdot sec^{-1}$)	重合体微粉末飛散状況
実施例 6	〔B〕	0.10	5	1.5×D	250	0.75	◎
実施例 7	〔E〕	0.10	2	1.0×D	460	0.62	◎
実施例 8	〔F〕	0.12	6	1.5×D	250	0.80	○

〔発明の効果〕

本発明の方法により、共役ジエンとビニル芳香族炭化水素をブロック共重合させて得られたブロック共重合体又

はその水添物の脱水・乾燥処理が効率よくスムーズに実施できる。